ZUR KENNTNIS DES BORSTICKSTOFFES UND DES BORS

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

ACAD. LANDWIRT. BIBL.

VON

WALTER HOLLE
AUS HANNOVER

Tag der Promotion: 4. August 1908

255

Referenten:

Prof. Dr. **E. Fischer.**
Prof. Dr. **W. Nernst.**

Berlin, E. S. Mittler & Sohn, Königliche Hofbuchdruckerei.

Meiner lieben Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533915_0087

Theoretischer Teil.

Eine Verbindung von Bor und Stickstoff wurde im Jahre 1842 von Balmain[1]) entdeckt. Dieser Forscher beschreibt die Eigenschaften des Körpers, ohne sich auf eine Untersuchung der prozentualen Zusammensetzung einzulassen. Nachdem noch von anderen Seiten die Existenz einer Borstickstoffverbindung bestätigt worden war, erkannte zuerst Wöhler[2]) im Jahre 1850 deren Zusammensetzung. Wöhler fand nämlich, daß der Borstickstoff, den er aus Borax und Ammoniumchlorid darstellte, 40,38 bis 42,66 % Bor und 48,13 bis 51,36 % Stickstoff enthielt, und gab ihm deshalb die Formel BN. Durch Auswaschen mit salzsäurehaltigem Wasser hatte er den Borstickstoff zu reinigen versucht. Die gefundenen Zahlen stimmen mit der Theorie (B = 44 %, N = 56 %) zwar annähernd überein, so daß man mit Recht die Formel BN annehmen kann, anderseits zeigen sie aber auch, daß der so dargestellte Borstickstoff nicht rein war. Nimmt man die höchsten von Wöhler gefundenen Zahlen als richtig an, so ergibt sich immer noch ein Fehlbetrag von 5,98 %. Die Verunreinigung des Borstickstoffes war Borsäure, wie Wöhler bereits selbst angibt. Er sagt: »Der Verlust kann nur Sauerstoff und dieser nur in Form von Borsäure in der Verbindung enthalten sein, da letztere, wie besondere Untersuchungen ergaben, weder Chlor noch Natrium enthielt.«

[1]) Balmain, J. pr. 32. 494 (1842).
[2]) Wöhler, A. 74, 70 (1850).

Zu den gleichen Analysenzahlen wie Wöhler kam auch Darmstadt[1]), der den Borstickstoff aus Borsäure und Harnstoff darstellte. Auch er ist der Ansicht, daß der Verbindung BN »stets einige Prozente unauswaschbarer Borsäure beigemengt bleiben«.

In neuerer Zeit haben sich Moeser und Eidmann[2]) mit der Darstellung von Borstickstoff befaßt, und zwar benutzten sie als Ausgangsmaterialien Borsäureanhydrid und Ammoniak. Auch diese Forscher kamen zu keinem reinen Produkte. Sie erhielten einen sehr reaktionsfähigen Borstickstoff[3]), der sich schon bei gewöhnlicher Temperatur bei längerem Stehen mit Wasser unter Bildung von Borsäure und Ammoniak zersetzte. Diesem Umstande war es zuzuschreiben, daß der Borstickstoff stets unrein war. Denn wenn er auch durch Auswaschen mit Wasser von der Borsäure befreit werden konnte, so mußte er sich doch beim Trocknen durch die Berührung mit Wasser, da das Trocknen ja nicht momentan geschehen konnte, wieder mit Borsäure anreichern. Moeser und Eidmann fanden, daß die Analysezahlen um so besser mit der Theorie übereinstimmten, je rascher sie das Trocknen vornahmen (47,6 bis 53,8 % Stickstoff).

Ein Jahr vor dem Erscheinen der Arbeit von Moeser und Eidmann war es jedoch schon Stock und Blix gelungen, den Borstickstoff rein darzustellen. Sie erreichten dies durch Erhitzen von Borimid oder Borimidchlorhydrat. Als Nebenprodukte entstanden

---

[1]) Darmstadt, A. 151, 255 (1869).

[2]) Moeser und Eidmann, B. 35, 535 (1902).

[3]) Die Existenz eines solchen leicht zersetzlichen Borstickstoffs war schon vorher von Stock und Blix bewiesen worden. B. 34, 3044 (1901).

hierbei Ammoniak bzw. Ammoniumchlorid, die sich leicht verflüchtigen ließen. Es hinterblieb ein Borstickstoff, der 43,22 % Bor und 55,32 % Stickstoff enthielt. Die Darstellung von Borimid bzw. Borimidchlorhydrat ist aber zeitraubend und schwierig.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Stock wandte ich mich der Frage zu, ob sich der Borstickstoff nicht auf einfachere Weise völlig rein darstellen lasse.

Nach den Erfahrungen früherer Forscher durfte also eine sauerstoffhaltige Borverbindung als Ausgangsmaterial nicht gewählt werden, da die entstehende Borsäure sich nicht entfernen ließ. Eine Nachprüfung des Verfahrens von Wöhler überzeugte mich von der Unmöglichkeit der Reindarstellung auf diese Art. Eine Untersuchung des käuflichen Borstickstoffes, der jedenfalls auch aus Borax und Ammoniumchlorid dargestellt war, ergab nur einen Stickstoffgehalt von 37,68 % und einen Borgehalt von 32,80 %.

Als sauerstofffreie Borverbindungen kamen etwa Borchlorid, Borbromid, Borjodid und Borsulfid in Betracht.

Schon früher war Besson[1]) durch die Einwirkung von Ammoniak auf Borhalogenide zu Borhalogenammoniakverbindungen gekommen.

Joannis[2]) wies dann nach, daß diese Verbindungen nur bei niederen Temperaturen eine konstante Zusammensetzung hatten, daß sie dagegen zwischen — 23° und 0° in ein Gemisch von Boramid, Borimid und Halogenammoniak zerfielen. Aus dem Gemisch von Boramid und Borimid mußte sich nun, analog dem

[1]) Besson. C. r. 110, 516 (1890) und C. r. 114, 542 (1892).
[2]) Joannis C. r. 135, 1106 (1902) und C. r. 139, 364 (1904).

Verfahren von Stock und Blix, durch Erhitzen Borstickstoff gewinnen lassen.

Ich hoffte durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Borchlorid bzw. Borbromid zu reinem Borstickstoff zu gelangen. Vor allem bedurfte ich dazu reiner Ausgangsmaterialien.

Die besten Darstellungsmethoden der genannten Borhalogenide sind aber das Verfahren von Berzelius[1]) und das Verfahren von Wöhler und Deville[2]). Berzelius stellte aus elementarem Bor und Chlor reines Borchlorid dar, während Wöhler und Deville aus Bor und Brom zu einem reinen Borbromid gelangten. Es mußte also zunächst elementares Bor vorliegen. Da es bis jetzt noch nicht gelungen war, diesen Körper in erheblichen Mengen vollständig rein zu erhalten, machte ich es mir vorerst zur Aufgabe, elementares Bor in völliger Reinheit zu gewinnen.

Schon vor 100 Jahren etwa haben sich bekannte Chemiker um die Reindarstellung von Bor bemüht. Unter anderen versuchten Gay-Lussac und Thénard[3]) durch Reduktion von Borsäure mittels Kaliums, Wöhler und Deville[4]) durch Reduktion von Borsäure mit Natrium zu reinem Bor zu gelangen. Berzelius[5]) ließ Kalium auf Borfluorkalium wirken. Cl. Winkler[6]) glaubte sein Ziel durch Reduktion von Borsäure mittels Magnesiums zu erreichen. Aber alle diese Forscher kamen zu einem Produkt von einem Reingehalt von 50 bis höchstens 70 %.

[1]) Berzelius. P. A. 2, 147 (1824).
[2]) Wöhler und Deville. A. 105, 73 (1858).
[3]) Gay-Lussac und Thénard Rech. phys. chim. 1, 276 (1808).
[4]) Wöhler und Deville. A. ch. (3) 3, 63 (1856).
[5]) Berzelius. P. A. 2, 113 (1824).
[6]) Cl. Winkler. B. 23, 772 (1890).

Erst im Jahre 1892 glückte es Henri Moissan[1]), annähernd reines Bor darzustellen. Moissan reduzierte Borsäureanhydrid mit Magnesium durch Erhitzen im hessischen Tiegel und erhielt so ein Produkt, das 93 % Bor enthielt. Bei der gleichen Reduktion im Eisenrohr im Wasserstoffstrom bekam er fast reines Bor. Auf die letzte Weise konnte er jedoch nur ganz geringe Mengen darstellen. Die Verunreinigungen rührten von der Bildung von Magnesiumboriden und Magnesiumboraten her, die sich selbst durch Auskochen mit Flußsäure nicht völlig entfernen ließen. Diese beiden Verfahren prüfte ich zunächst nach und kam zu ähnlichen Resultaten wie Moissan. Eine Reindarstellung war also auf diese Weise unmöglich.

In einer anderen Arbeit von Moissan[2]), in der er die Eigenschaften des metallischen Calciums beschreibt, war nur angegeben, daß Calcium Borsäureanhydrid bei mäßig hoher Temperatur reduziere, und daß hierbei keinerlei Bildung von Borcalciumverbindungen stattfände. Da das metallische Calcium heute zu billigem Preise zu haben ist, wandte ich mich jetzt der Reduktion von Borsäure mittels Calciums zu. Nach einigen Vorversuchen kam ich zu der Ansicht, daß die Darstellung am besten in einem Eisenrohr unter Evakuation mit der Wasserstrahlpumpe vorgenommen werden konnte. Aber die so erhaltenen Produkte waren nach sorgfältigstem Auswaschen immer noch durch Calcium verunreinigt. Das Eisenrohr hatte sich nämlich während des Erhitzens als nicht vollständig dicht erwiesen. Durch die Einwirkung der eintretenden Luft auf das glühende Calcium mußte die Temperatur in dem Rohre auf eine

[1]) Moissan. C. r. 114, 392 (1892).
[2]) Moissan. C. r. 127. 584 (1898).

Höhe gestiegen sein, die die Bildung von Calciumborid ermöglichte.

Ich nahm jetzt statt des gewöhnlichen Eisenrohres ein sogenanntes Mannesmannrohr. Durch Beimengen von Substanzen, wie z. B. Borsäureanhydrid oder Chlornatrium, die selbst nicht schädlich auf das entstehende Bor einwirken konnten, suchte ich die Reaktionstemperatur herabzusetzen und gleichzeitig die Entfernung der Masse aus dem Rohre zu erleichtern. Um letzteres zu erreichen, mußten die beigemengten Substanzen leicht in Wasser löslich sein. Aber stets enthielt das entstandene Bor noch Calcium. Da die salzsäurehaltigen Waschwasser kein Calcium mehr enthielten, sondern das Calcium erst nachgewiesen werden konnte, wenn man das erhaltene Produkt mit Salpetersäure aufschloß, so mußte die Verunreinigung des Bors in Calciumborid bestehen. Sorgfältig angestellte Bor- und Calciumanalysen verschiedener Darstellungen ergaben im Mittel folgende Resultate: Ca = 38,29 %; B = 61,63 %.

Sucht man auf Grund dieser Zahlen eine Formel für die Borcalciumverbindung aufzustellen, so kommt man zu einer Verbindung von der Zusammensetzung CaB_6 (Ca = 37,74 %, B = 62,26 %).

Dieser Körper war schon bekannt. Bereits Moissan und Williams[1]) hatten ihn aus Aluminium, Zuckerkohle und Calciumborat im elektrischen Ofen dargestellt.

Bei meinen Versuchen war also fast quantitativ CaB_6 entstanden. Zu einem ähnlichen Resultate waren vor kurzem auch Muthmann und Weiß[2]) gekommen. Durch Einwirkung von Calcium auf Calciumborat bei

[1]) Moissan und Williams. Cr. r. 125. 629 (1897).

[2]) Muthmann und Weiß. A. 355. 137 (1907).

1400° gelangten diese Forscher zu einem Produkte, das im Mittel 34,11 % Calcium und 67,36 % Bor enthielt. Dieser Zusammensetzung würde etwa die Formel CaB_7 entsprechen. Muthmann und Weiß hielten das entstandene Produkt für ein Gemisch von Bor und CaB_6.

Es war mir also nicht gelungen, reines Bor zu erhalten. Die Einwirkung von Calcium auf Borsäure ist dagegen eine gute Methode zur Gewinnung von Calciumborid.

Zu den Darstellungen von Borchlorid und Borbromid mußte ich mich mit dem nach dem Verfahren von Moissan hergestellten Bor begnügen. Nach dem bekannten Verfahren, nämlich durch Überleiten von Chlor über erhitztes Bor, stellte ich zunächst Borchlorid dar und reinigte dasselbe durch mehrmaliges Fraktionieren. Über kleinen Mengen eines solchen Borchlorids kondensierte ich nun gereinigtes und getrocknetes Ammoniak. Zur Verwandlung des so entstandenen Gemisches von Boramid und Borimid in Borstickstoff, erhitzte ich die Masse mit Hilfe des Bunsenbrenners. Dabei sublimierte gleichzeitig die größte Menge des als Nebenprodukt erhaltenen Ammoniumchlorids aus dem Reaktionsprodukte heraus. Die letzten Reste dieses Körpers entfernte ich durch Waschen mit Wasser. Die mit dem so erhaltenen Borstickstoff angestellten Analysen ergaben einen viel geringeren Gehalt an Borstickstoff, als die Formel BN verlangt. Bei der Reaktion mußte der von Stock und Blix zuerst gefundene leicht zersetzliche Borstickstoff entstanden sein, der sich mit Wasser unter Bildung von Borsäure zersetzt. Da Stock und Blix vermuteten, daß der leicht zersetzliche Borstickstoff durch Glühen sich in die indifferente Modifikation überführen lasse,

glaubte ich, vielleicht nicht hoch genug erhitzt zu haben, und nahm deshalb die Erhitzung des Boramid- und Borimidgemisches bei höheren Temperaturen im elektrischen Widerstandsofen vor. Die so erhaltene Substanz zeigte sich frei von Ammoniumchlorid, sie hatte jedoch nicht die der Formel BN entsprechende Zusammensetzung, wie angestellte Analysen ergaben. Die Verunreinigung konnte deshalb nur von der Bildung von Borsäure herrühren, die durch die Luftfeuchtigkeit bei der Einwirkung von Ammoniak auf Borchlorid entstanden sein mußte. Ein Auswaschen mit Wasser oder Alkohol hatte keinen Erfolg. Vielmehr wurde das erhaltene Produkt bei längerem Auswaschen immer unreiner. Es mußte trotz des Glühens bei hoher Temperatur wieder der leicht zersetzliche Borstickstoff entstanden sein. Wie schon erwähnt wurde, haben Stock und Blix und auch Moeser und Eidmann einen durch Wasser leicht zersetzlichen Borstickstoff erhalten. Die älteren Forscher, wie Balmain und Wöhler, behaupten jedoch, einen Borstickstoff bekommen zu haben, der gegen kochendes Wasser indifferent war.

Um genau festzustellen, wie sich der geglühte Borstickstoff bei der Berührung mit Wasser verhielte, kochte ich denselben acht Tage lang mit destilliertem Wasser. Ebenso behandelte ich den von Stock und Grüneberg[1]) dargestellten Phosphorstickstoff P_3N_5, um eine eventuelle Analogie mit dem Borstickstoff festzustellen. Der Borstickstoff hatte sich nach acht Tagen vollständig aufgelöst, während der Phosphorstickstoff nicht angegriffen war.

Die Darstellung des reinen Borstickstoffes aus

[1]) Grüneberg. Dissertation. Berlin 1907.

Borchlorid und Ammoniak war an dem Umstande gescheitert, daß das Borchlorid durch die Luftfeuchtigkeit mit nicht entfernbarer Borsäure verunreinigt wurde. Ich änderte nun den Apparat, in dem die Einwirkung des Ammoniaks auf das Borhalogen vor sich ging, so um, daß das entstehende Produkt besser gegen die Luftfeuchtigkeit geschützt wurde. Auch benutzte ich zu den folgenden Versuchen nicht mehr Borchlorid, mit dem sich wegen seines niederen Siedepunktes schlecht arbeiten ließ, sondern das höher siedende Borbromid. Diesen Körper stellte ich durch Überleiten von Bromdämpfen über erhitztes Bor dar. Nach mehrmaligem Fraktionieren war das Borbromid rein. Durch Überdestillieren von Ammoniak auf dieses Borbromid jedoch gelangte ich nicht zu reinem Borstickstoff, trotz der verbesserten Apparatur, die die Substanz besser gegen Luftfeuchtigkeit schützte. Der Hauptgrund war, daß nicht alles verwandte Borbromid in Reaktion getreten war und sich schlecht aus der Masse entfernen ließ. Denn das entstehende feste Reaktionsprodukt schloß Partikelchen des Borbromids in sich ein und machte so die Einwirkung des Ammoniaks auf diese eingeschlossenen Borbromidteilchen unmöglich.

Indem ich in der Folge nicht Ammoniak auf Borbromid wirken ließ, sondern das Bromid zu einem Überschuß von Ammoniak zutropfen ließ, hoffte ich diesen Übelstand beseitigen zu können und gelangte so in der Tat zu reinem Borstickstoff. Nach dem Glühen im Heräusofen zeigte der so dargestellte Borstickstoff die Zusammensetzung: B = 43,13 %; N = 55,46 % (Theorie: B = 44 %; N = 56 %).

Meine Aufgabe, reinen Borstickstoff darzustellen, war somit erfüllt.

Experimenteller Teil.

Bordarstellung nach Moissan.

Ein inniges Gemisch von 210 g grob gepulverter Borsäure und 70 g Magnesiumpulver wurde im hessischen Tiegel im Perrotschen Ofen auf dunkle Rotglut erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die innere, hellere Schicht von der äußeren, dunkleren mechanisch getrennt. Die erstere Masse kochte ich zunächst einige Stunden mit verdünnter Salzsäure, dann viermal je einen Tag lang mit konzentrierter Salzsäure aus. Nach jedesmaligem Auskochen wurde das Bor von der darüberstehenden Flüssigkeit durch Zentrifugieren getrennt. Zuletzt behandelte ich den Niederschlag mit frisch destillierter Flußsäure in Platingefäßen einen Tag lang, filtrierte durch ein gehärtetes Filter, das sich auf einem Kautschuktrichter befand, ab und wusch mit Wasser, Alkohol und Äther aus. Die Ausbeute betrug 9,8 g, d. h. auf das angewandte Magnesium bezogen, 46 %.

Zur Darstellung im Wasserstoffstrom wurde ein in dem oben angegebenen Verhältnis hergestelltes Gemisch von Borsäure und Magnesium in ein Eisenschiffchen von etwa 50 cm Länge getan. Die Erhitzung wurde in einem weiten Eisenrohre im gewöhnlichen Verbrennungsofen unter Durchleitung von Wasserstoff vorgenommen. Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom erfolgte die Entfernung der fest zusammenbackenden Masse aus dem Schiffchen in folgender Weise. Das Schiffchen wurde in ein weites, mit Wasser gefülltes

Rohr getan; nun ließ ich durch ein Trichterrohr, das bis auf den Boden reichte, tropfenweise Wasser zufließen. Das Wasser lief durch einen Heber in einen Trichter, durch den ein Glasrohr gesteckt war, das als Überlauf diente. Es fand so in dem großen Rohre ein langsames Strömen des Wassers von unten nach oben statt, wodurch die löslichen Teile der in dem Schiffchen befindlichen Masse gelöst, und so das Ganze gelockert wurde.

Nach diesem Verfahren kamen bei einem ersten Versuche 105 g, bei einem zweiten Versuche 92 g, der Mischung von Borsäure und Magnesium zur Anwendung. Die Ausbeute betrug im ersten Falle 5,2 g, entsprechend 64,83 %, im zweiten Falle 5,6 g, entsprechend 79,68 %.

Der Gehalt an Bor der so erhaltenen drei Produkte wurde durch Titration mit Barytlauge festgestellt.

I. Darstellung im hessischen Tiegel:

$$B = 0{,}3448\ g;\ \frac{N}{10}\text{-Barytl.} = 26{,}15\ ccm;\ B = 83{,}51\ \%.$$

II. Erste Darstellung im H-Strom:

$$B = 0{,}2164\ g;\ \frac{N}{10}\text{-Barytl.} = 16{,}86\ ccm;\ B = 85{,}70\ \%.$$

III. Zweite Darstellung im H-Strom:

$$B = 0{,}3686\ g;\ \frac{N}{10}\text{-Barytl.} = 25{,}51\ ccm;\ B = 85{,}41\ \%.$$

Wie eine qualitative Probe ergab, war das Bor in allen drei Fällen durch Magnesium verunreinigt. Quantitative Magnesiumbestimmungen ergaben folgende Resultate:

I. Darstellung: 7,55 % Magnesium.
II. „ 7,60 „ „
III. „ 7,77 „ „

Der Fehlbetrag an 100 % mußte durch die Anwesenheit von Sauerstoff verursacht worden sein. Offenbar war das Magnesium nicht nur in der Form von Magnesiumborid, sondern auch als Magnesiumborat in den gewonnenen Produkten enthalten.

Analysenmethode.

Die Boranalyse wurde nach dem von Jones[1]) angegebenen und von Stock[2]) verbesserten Verfahren gemacht.

Zur Bestimmung des Reingehalts des Bors wurden kleine Mengen dieses Körpers abgewogen und mit Salpetersäure im Schießrohr bei 180° zu Borsäure oxydiert. Die Flüssigkeit wurde in einen Meßkolben gespült, mit Natronlauge alkalisch gemacht und dann wieder mit Salzsäure schwach angesäuert. Einen Teil des bis zur Marke aufgefüllten Meßkolbeninhaltes kochte ich dann zur vollständigen Entfernung der Kohlensäure eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler aus. Nach dem Erkalten wurde die Lösung zur völligen Neutralisation mit etwa 2 ccm 40 %iger Kaliumjodidlösung und etwa 3 ccm 7 %iger Kaliumjodatlösung versetzt, und das ausgeschiedene Jod durch einige Tropfen einer Thiosulfatlösung zum Verschwinden gebracht. Darauf ließ ich unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator so lange Barytlauge zufließen, bis die eingetretene Rotfärbung durch Zusatz von Mannit oder Glycerin nicht wieder zum Verschwinden gebracht werden konnte. Aus der gebrauchten Barytlauge ließ sich dann nach der Formel:

$$2\,HBO_2 + Ba(OH)_2 = Ba(BO_2)_2 + 2\,H_2O$$

die Menge des vorhandenen Bors berechnen.

[1]) Jones, C. B. 99. I. 903 (1899).
[2]) Stock, C. r. 130. 516 (1900).

Zur Bestimmung des Bors im Calciumborid und im Borstickstoff wurden diese Körper im ersten Falle mit Salpetersäure, im zweiten Falle mit Salzsäure im Schießrohr aufgeschlossen. Die weitere Behandlung geschah in der eben beschriebenen Weise.

Um das Calcium nach dem Aufschlusse mit Salpetersäure zu bestimmen, mußte, da die Anwesenheit von Borsäure schädlich war, diese vorher entfernt werden. Dies geschah durch mehrmaliges Abdestillieren mit Methylalkohol und einigen Tropfen Salpetersäure[1]) in einem Erlenmeyerkolben mit aufgeschliffenem Kühler. Nach der völligen Entfernung der Borsäure wurde die Flüssigkeit in einen Platintiegel übergespült, und das Calcium als $CaSO_4$ bestimmt.

Zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes im Borstickstoff wandte ich drei verschiedene Methoden an. Einmal wurde der Stickstoff als Ammoniak durch Schmelzen mit Ätzkali freigemacht. Zu diesem Zwecke wurde eine abgewogene Menge Borstickstoff mit fein gepulvertem Ätzkali gemischt und in ein Eisenschiffchen gefüllt. Dieses stellte ich in ein weites Jenenser Rohr, das auf einer Seite ausgezogen, rechtwinklig umgebogen und mit einem Zehnkugelrohr verbunden war. Die andere Seite des Jenenser Rohres war mittels einfach durchbohrten Gummistopfens durch ein Natronkalkrohr verschlossen. Die Erhitzung geschah mit freier Flamme, doch mußte man dabei sehr vorsichtig vorgehen, da das Rohr leicht durch spritzendes Ätzkali zum Springen gebracht wurde. Durch einen schwachen Luftstrom, den ich mit Hilfe der Vakuumleitung durch den Apparat saugte, wurde das entstehende Ammoniak in das Zehn-

[1]) Nach Gooch u. Jones, Z. anorg. Ch. 19. 417 (1899).

kugelrohr getrieben und hier in einer bestimmten Menge titrierter Schwefelsäure aufgefangen. Die überschüssige Schwefelsäure titrierte ich mit Kalilauge zurück.

Diese Bestimmung gab keine sehr guten Resultate; sie hatte aber den Vorzug, daß sie rasch ausgeführt werden konnte.

Nach der zweiten Methode schloß ich den Borstickstoff in der beschriebenen Weise mit Salzsäure auf. Durch Kochen mit Kalilauge wurde das entstandene Ammoniak freigemacht und titrimetrisch bestimmt.

Schließlich konnte der Stickstoffgehalt des Borstickstoffes noch durch Verbrennen mit Bleichromat in der Weise der organischen Analyse festgestellt werden.

Reduktion von Borsäure durch Calcium.

Zunächst stellte ich einige Vorversuche in einem schwer schmelzbaren Rohre im Vakuum der Wasserstrahlpumpe an, indem ich das Rohr mit einem Dreibrenner erhitzte. Aber ehe die Temperatur erreicht wurde, die notwendig war, die Borsäure und das Calcium in Reaktion zu bringen, wurde das Glasrohr durch den äußeren Luftdruck zusammengedrückt. Ich änderte deshalb das Verfahren in folgender Weise:

Ein inniges Gemisch von 8 Teilen Calciumgries und 6 Teilen gepulverter Borsäure füllte ich in ein Nickelschiffchen von ungefähr 20 cm Länge. Das Schiffchen wurde in ein etwa 1 m langes und 16 mm weites Porzellanrohr geschoben, dessen eine Seite durch eine aufgekittete Glasscheibe verschlossen war. Das andere Ende des Porzellanrohres stand mit einer Stockschen Quecksilberpumpe in Verbindung. Nachdem in dem Rohre ein vollständiges Vakuum hergestellt worden war, begann ich langsam mit dem Erhitzen im Heräus-

ofen. Die Temperatur wurde bis auf 900° gebracht und auf dieser Höhe etwa $1^1/_2$ Stunden gehalten. Nach dem Erkalten wurde die Masse aus dem Schiffchen herausgeklopft und zunächst mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure und zuletzt mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht. Der Rückstand wurde nun durch eine Nutsche abfiltriert und mit Alkohol und Äther getrocknet. Eine qualitative Untersuchung ergab die Anwesenheit von Calcium.

Da die Darstellung wegen der Kleinheit des Nickelschiffchens natürlich nur mit geringen Mengen vorgenommen werden konnte, mußte ich mich nach einer anderen Methode zur Borgewinnung umsehen, die es gestattete, das Bor in größerem Maßstabe zu gewinnen. Ein Porzellanrohr ließ sich mit der Masse nicht direkt füllen, da das Calcium und auch die Borsäure das Porzellan angegriffen haben würden. Es blieb nur die Benutzung eines Eisenrohres übrig.

Bei folgendem Versuche wurden 42 g einer Mischung von 3 Teilen Borsäure und 4 Teilen Calciumgries in ein an einer Seite zugeschweißtes eisernes Gasrohr gefüllt. Mit der offenen Seite des Rohres stand ein Manometerrohr von 80 cm Länge, welches in eine mit Quecksilber gefüllte Saugflasche führte, in Verbindung. Die Erhitzung wurde in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen vorgenommen. Bevor ich mit dem Erhitzen begann, wurde das Rohr mittels der Wasserstrahlpumpe evakuiert. Diese Evakuation wiederholte ich dann noch einmal während des Erhitzens, da sich Gas entwickelt hatte. Als das Rohr auf dunkle Rotglut gelangt war, trat Reaktion ein. Durch die auftretende Reaktionswärme geriet das Rohr plötzlich auf helle Rotglut. Nach dem Erkalten wurde die Masse

durch Einleiten von Wasserdampf in das mit der Öffnung schräg nach unten gerichtete Rohr erweicht und mit einem Eisenstabe herausgebohrt. Das Produkt kochte ich 24 Stunden lang mit konzentrierter Salzsäure aus. Nach dem Zentrifugieren wurde der Rückstand mit destilliertem Wasser in ein Becherglas übergespült und das Wasser durch Einleiten von Dampf erhitzt. Gleichzeitig bewirkte ich dadurch, daß das Bor gut aufgewirbelt wurde. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther, durch Aufwirbeln des Bors in den Zentrifugengläsern mit diesen Flüssigkeiten und jedesmaliges Zentrifugieren wurde das Bor im Schwefelsäureexsikkator getrocknet.

Die Ausbeute, auf angewandtes Calcium berechnet, betrug 53,35 %.

Eine qualitative Probe ergab noch die Anwesenheit von Calcium. Quantitative Untersuchungen durch Titration mit Barytlauge ergaben im Mittel einen Gehalt von 64,04 % Bor.

Um die Reaktionswärme zu mäßigen und auch gleichzeitig die Entfernung der Masse aus dem Rohre zu erleichtern, mengte ich bei den folgenden Versuchen dem Reaktionsgemische Substanzen bei, die in Wasser leicht löslich waren. Natürlich durften die beigemengten Körper nicht auf das entstehende Bor selbst schädlich einwirken. Ich nahm zunächst als Zusatz einen Überschuß von Borsäure, später einen Zusatz von sorgfältig getrocknetem Natriumchlorid. Die sonstigen Darstellungsbedingungen blieben ungeändert. Nach sorgfältigstem Auswaschen in der oben beschriebenen Weise ließ sich stets in dem entstandenen Produkte Calcium nachweisen.

Bei den sämtlichen Reduktionen in dem Eisen-

rohre war ein stetiges Nachlassen des Vakuums beobachtet worden. Als Grund hierfür nahm ich zunächst eine Gasentwicklung an. Da aber auch eine Undichtigkeit des Gasrohres zu befürchten war, prüfte ich das Rohr auf Dichtigkeit. Es zeigte sich in der Tat, daß das Rohr nicht vollständig dicht war. Durch die Naht des Gasrohres mußte Luft in das Innere gedrungen sein.

Die Versuchsbedingungen wurden deshalb bei den folgenden Darstellungen in der Art abgeändert, daß ich jetzt ein Rohr ohne Naht, ein sogenanntes Mannesmannrohr benutzte. In diesem Rohre erhitzte ich bei einem ersten Versuche ein Gemisch von zwei Teilen Borsäure und einem Teil Calcium, bei einem zweiten Versuche ein Gemisch von drei Teilen Borsäure, vier Teilen Calcium und zwei Teilen Natriumchlorid. Bei einer dritten Darstellung wandte ich eine Mischung von fünf Teilen Borsäure und drei Teilen Calcium an. Die sonstigen Behandlungsmethoden blieben dieselben. Die Rückstände enthielten aber nach dem Auswaschen der Reaktionsmasse stets noch große Mengen von Calcium.

Die so erhaltenen letzten drei Produkte wurden nun quantitativ auf Bor und Calcium untersucht. Zu jeder Bestimmung wurden 25 ccm der auf 100 ccm aufgefüllten Lösung genommen.

I. Darstellung.

a. Calciumbestimmung.

	1.	2.
abgew. Subst. . .	0,2348 g	0,2945 g
$CaSO_4$	0,2967 g	0,3840 g
Ca	38,28 %	38,42 %

b. Borbestimmung.

	1.	2.
abgew. Subst. . .	0,1790 g	0,1790 g
$\frac{N}{10}$ - Barytl.	24,98 ccm	25,07 ccm
Bor	61,41 %	61,61 %

II. Darstellung.

a. Calciumbestimmung.

abgew. Subst.	= 0,1610 g
$CaSO_4$	= 0,2093 g
Ca	= 38,31 %

b. Borbestimmung.

abgew. Subst.	= 0,1027 g
$\frac{N}{10}$ - Barytl.	= 14,33 ccm
Bor	= 61,35 %

III. Darstellung.

a. Calciumbestimmung.

abgew. Subst.	= 0,1593 g
$CaSO_4$	= 0,2070 g
Ca	= 38,29 %

b. Borbestimmung.

abgew. Subst.	= 0,1129 g
$\frac{N}{10}$ - Barytl.	= 15,85 ccm
Bor	= 61,53 %

Es war also auf diese Weise nicht gelungen, reines Bor zu erhalten; dagegen hatte sich fast quantitativ CaB_6 gebildet (Theorie: Ca = 37,74 %; B = 63,26 %). Die neue Methode ist also eine gute Darstellung für das Calciumborid.

Darstellung von Borchlorid und Borbromid.

Das Borchlorid wurde in der bekannten Weise durch Überleiten von gut getrocknetem Chlor über nach dem Moissanschen Verfahren hergestelltes Bor gewonnen. Das erhaltene Produkt befreite ich durch Schütteln mit Quecksilber von dem überschüssigen Chlor und reinigte es durch mehrmaliges Fraktionieren. Die Ausbeuten waren sehr gering, da nur die Oberfläche des Bors von dem Chlor angegriffen wurde. Etwas ausführlicher soll die Gewinnung des Borbromids beschrieben werden, da die bekannte Darstellungsmethode etwas abgeändert wurde.

Das Bor wurde zur Erzielung einer größeren Oberfläche mit sorgfältig ausgeglühtem feinen Asbest gemischt und locker in ein Jenenser Rohr von etwa 1 m Länge geschüttet, das an einer Seite ausgezogen und rechtwinkelig umgebogen war. Mit diesem Ende war mittels Gummistopfens ein Fraktionierkolben verbunden, der zur Aufnahme des entstehenden Borbromids diente. Das andere Ende war mit einem rechtwinkelig umgebogenen Vorstoße versehen, auf den mittels Gummistopfens ein kleiner Tropftrichter gesetzt wurde. Nach Erhitzen des Rohres auf Rotglut ließ ich das Brom durch den Trichter langsam zutropfen, und zwar mit einer Schnelligkeit von etwa 25 Tropfen in der Minute. Das Brom fiel auf eine kleine Asbestschicht, mit der das Jenenser Rohr einige Centimeter lang ausgekleidet war, da bei der direkten Berührung des heißen Glases mit der Flüssigkeit ein Zerspringen des Rohres zu befürchten war. Das Brom verdampfte in dem heißen Rohre und verband sich mit dem Bor zu Borbromid, das in dem durch eine Kältemischung ge-

kühlten Fraktionierkolben kondensiert wurde. Die Reinigung des Borbromids war analog der des Borchlorids. Die Ausbeute blieb auch hier bei weitem hinter der von der Theorie geforderten zurück.

Quantitative Untersuchung des Borbromids.

Da das Borbromid nicht durch Wasser oder Natronlauge direkt zersetzt werden konnte, wegen der dabei auftretenden heftigen Reaktion, geschah dies nach einer von Gautier[1]) angegebenen Methode.

In ein kleines Kügelchen, wie man sie bei der organischen Analyse zur Verbrennung von Flüssigkeiten benutzt, wurden 1,1233 g Borbromid aufgesaugt und das Kügelchen zugeschmolzen. Die Kugel wurde dann in eine 500 ccm-Flasche geworfen, in der sich ein kleines Reagenzglas mit Natronlauge befand, so daß die Kugel zerplatzte. Sofort schloß ich die Flasche mit einem gut passenden Gummistopfen. Die Wasserdämpfe traten nun langsam mit dem Borbromid in Reaktion. Nach der völligen Zersetzung wurde der Inhalt der Flasche sorgfältig in einen 500 ccm-Meßkolben übergespült und bis zur Marke aufgefüllt. Mit dieser Flüssigkeit wurden Borbestimmungen durch Titration mit Barytlauge und Brombestimmungen durch Fällung mit Silbernitrat gemacht.

Borbestimmung.

1. 50 ccm Lösg.; $\frac{N}{10}$-Barytl. = 4,85 ccm; Bor = 4,75 %
2. 100 „ „ „ = 9,05 „ „ = 4,43 %

Brombestimmung.

1. 50 ccm Lösg.; AgBr = 0,2530 g entspr. 95,84 % Br.
2. 50 „ „ „ = 0,2518 „ „ 95,40 % „

[1]) Gautier, C. r. 129, 678 (1899).

Da die gefundenen Prozentzahlen mit der Theorie (B = 4,39 %; Br. = 95,61 %) gut übereinstimmen, war das Borbromid als rein zu betrachten.

Gewinnung von reinem trockenen Ammoniak.

Zur Herstellung von reinem trockenen Ammoniak wurde technisches Ammoniak in eine kleine handlichere Bombe überdestilliert mittels eines Kupferrohres, das an die Ventile der Bombe angeschraubt war. Die kleine Bombe kühlte ich während dieses Vorganges durch Einstellen in Eiswasser ab, während die große Bombe die Temperatur der umgebenden Luft hatte. Das Trocknen geschah durch Einhängen eines mit Ätzkali gefüllten Metallnetzes in die kleine Bombe. Für die Darstellung des Borstickstoffes wurde das Ammoniak stets dieser kleinen Bombe entnommen. Zur völligen Befreiung von Feuchtigkeit mußte es aber vorher erst noch über Natrium getrocknet werden. Zu diesem Zwecke kondensierte ich das Gas in einem größeren Reagenzglase. Als Kältebad diente hierbei in einem Weinholdgefäße befindliches technisches Ammoniak, durch das zur Temperaturerniedrigung ein langsamer Wasserstoffstrom geleitet wurde. Geschlossen war das Reagenzglas durch einen zweimal durchbohrten Gummistopfen, durch den das bis auf den Boden reichende Einleitungsrohr und ein Natronkalkrohr führte.

Einige in das Reagenzglas geworfene Natriumstückchen färbten das Ammoniak tiefblau, ein Zeichen, daß es jetzt vollständig trocken war.

Vorversuche zur Borstickstoff-Darstellung.

Bevor ich auf die Darstellung des Borstickstoffes aus Borchlorid bzw. Borbromid und flüssigem Ammo-

niak näher eingehe, seien hier die Vorversuche nach anderen Methoden erwähnt, welche zu keinem Ziele geführt haben.

Zunächst prüfte ich das Verfahren von Wöhler nach, den Borstickstoff aus Borax und Ammoniumchlorid darzustellen. Die Versuchsbedingungen wurden jedoch etwas abgeändert.[1]) Etwa 0,5 g Ammoniumchlorid wurden in einen Platinfingertiegel von 10 cm Länge getan und darüber ein Gemisch von einem Teil entwässerten Borax und zwei Teilen Ammoniumchlorid geschichtet. Den Tiegel hängte ich fast horizontal an zwei Eisendrahtringen auf. Zur Kühlung des Bodens wurde über den unteren Teil des Tiegels ein Stück durchlochter Asbestpappe geschoben. Ich erhitzte nun zunächst den mittleren Teil des Tiegels mit einem kräftigen Bunsenbrenner auf helle Rotglut und erwärmte zuletzt den Boden gelinde. Das auf dem Boden befindliche Ammoniumchlorid sublimierte so über das glühende Gemisch. Nach dem Erkalten wurde der Tiegelinhalt mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen und mit reinem Wasser ausgekocht. Ich saugte den Rückstand dann ab und trocknete ihn im Schwefelsäureexsikkator.

Eine Stickstoffbestimmung durch Schmelzen mit Ätzkali ergab, daß der Körper 32,6 % Stickstoff enthielt (Theorie: 56 %). Die Verunreinigung konnte nur aus Borsäure bestehen, da die Anwesenheit anderer Körper sich nicht nachweisen ließ. Der käufliche Borstickstoff, der jedenfalls auch aus Borax und Ammoniumchlorid dargestellt worden war, erwies sich auch als

[1]) Nach H. u. W. Biltz, Übungsbeispiele aus der anorganischen Experimentalchemie. 1902.

sehr stark verunreinigt. Das Produkt zeigte nur einen Gehalt von 32,80 % Bor und 37,68 % Stickstoff.

Ich suchte dann durch Erhitzen von Borsäureanhydrid mit Nitriden reinen Borstickstoff zu bekommen. Zur Anwendung kam hierbei Phosphorstickstoff und Magnesiumstickstoff.

Die Mischung von Nitrid und Borsäure wurde im Vakuum im elektrichen Widerstandsofen auf 800° erhitzt. In beiden Fällen zeigte sich, daß gar keine Einwirkung stattgefunden hatte.

Darstellung von Borstickstoff aus Borchlorid und Ammoniak.

Die Einwirkung von Ammoniak auf Borchlorid erfolgte in einem 60 cm langen und etwa 20 mm weiten, unten zugeschmolzenen Jenenser Rohr. Dieses wurde mit 1 bis 2 ccm Borchlorid beschickt und darüber etwa 4 bis 5 ccm Ammoniak kondensiert. Das in einem Reagenzglase über Natrium befindliche Ammoniak wurde durch Herausheben aus dem Kältebade zum Sieden gebracht und destillierte in das durch technisches Ammoniak abgekühlte Jenenser Rohr über. Das Gas verdichtete sich zu kleinen Tröpfchen und trat mit dem Borchlorid in Berührung. An der Oberfläche des Borchlorids bildete sich alsbald eine weiße, feste Kruste, die die weitere Einwirkung des Ammoniaks verhinderte. Durch zeitweises gelindes Schütteln des Rohres wurde diese Kruste zerstört und gleichzeitig die Neubildung einer die reagierenden Körper trennenden Schicht unmöglich gemacht. Nach einiger Zeit hatte sich eine feste, weiße Masse in dem Rohre gebildet. Da ein Überschuß von Ammoniak angewandt wurde, war das entstandene Gemisch von Boramid und

Borimid schließlich ganz mit flüssigem Ammoniak durchtränkt. Nach Beendigung der Reaktion ließ ich dann das überschüssige Ammoniak abdampfen, indem ich das erhaltene Produkt durch Aufsetzen eines Natronkalkrohres auf das Reaktionsgefäß gegen die Luftfeuchtigkeit schützte.

Die weiße Masse mußte nun durch Erhitzen in Borstickstoff verwandelt und gleichzeitig von dem als Nebenprodukt entstandenen Ammoniumchlorid getrennt werden. Die Erhitzung nahm ich in einem Aluminiumblock bei etwa 600° vor. Zu diesem Zwecke wurde das Rohr etwas ausgezogen und ein rechtwinklig umgebogenes Glasrohr aufgekittet, das durch einen Gummistopfen mit einer Saugflasche verbunden war. Das hintere Ende des Rohres, soweit es mit dem Reaktionsprodukte gefüllt war, befand sich in dem Aluminiumblock, während das unerhitzte, vordere Ende zur Aufnahme des heraussublimierenden Ammoniumchlorids diente. Mittels der Wasserstrahlpumpe wurde das Rohr evakuiert. Nach dem Erkalten wurden Sublimat und Rückstand durch Absprengen des Rohres an geeigneter Stelle voneinander getrennt.

Eine qualitative Untersuchung des Rückstandes ergab noch die Anwesenheit von Ammoniumchlorid. Ein Auswaschen mit Wasser befreite zwar die Substanz von dieser Verunreinigung, gleichzeitig fand aber eine langsame Zersetzung des Borstickstoffes statt, wie angestellte Analysen ergaben.

Stickstoffbestimmung.

	1.	2.
abgew. Subst. . .	0,0504 g	0,0719 g
$\frac{N}{10}$-H_2SO_4 . . .	50 ccm	50 ccm

$\frac{N}{10}$-KOH . . .	39,26 ccm	27,84 ccm
N	43,66 %	43,37 %.

Borbestimmung.

	1.	2.
abgew. Subst. . .	0,1033 g	0,0580 g
$\frac{N}{10}$-Barytl. . . .	31,66 ccm	17,74 ccm
Bor	33,71 %	33,65 %

Theorie: N = 56 %; B = 44 %.

Da das Erhitzen des Borstickstoffes vielleicht nicht bei genügend hoher Temperatur vorgenommen war, um ihn in die indifferente Modifikation überzuführen, wurde bei anderen Darstellungen nach derselben Methode der Borstickstoff zunächst im Aluminiumblock in der beschriebenen Weise erhitzt, um erst einmal die größte Menge des Ammoniumchlorids zu entfernen. Dann kratzte ich den Borstickstoff aus dem Jenenser Rohr heraus und füllte ihn in ein an beiden Seiten offenes Rohr von schwer schmelzbarem Glase von etwa 18 cm Länge und 16 mm äußerer Weite. Dieses Rohr trug an einer Seite einen angeschmolzenen Glashaken. Mit einem Glasstab führte ich nun das Hakenrohr vorsichtig in ein Porzellanrohr von 2 m Länge und 25 mm äußerer Weite ein. Das Porzellanrohr wurde im elektrischen Widerstandsofen auf 800° erhitzt. Gleichzeitig leitete ich einen langsamen Ammoniakstrom durch das Rohr. Das Porzellanrohr war mittels Gummischlauchs mit einem mit flüssigem trockenen Ammoniak gefüllten Reagenzglase verbunden. Durch Einstellen des Reagenzglases in einen leeren Weinholdzylinder brachte ich das Ammoniak langsam

zum Verdampfen. Mit dem anderen Ende des Porzellanrohres war eine mit Glyzerin gefüllte Waschflasche verbunden, damit die Stärke des Ammoniakstromes gemessen werden konnte. Nach $1\frac{1}{2}$stündigem Erhitzen ließ ich den Ofen erkalten und zog das Hakenrohr vorsichtig heraus. Die Substanz war jetzt von Ammoniumchlorid vollständig frei, zeigte jedoch nicht die von der Formel BN geforderte Zusammensetzung.

Gef. Prozentz. B = 40,38 %; N = 52,29 %
ber. „ B = 44 %; N = 56 %.

Durch die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit auf das Borchlorid während des Versuches hatte sich Borsäure gebildet, die sich nicht aus dem entstandenen Borstickstoff entfernen ließ.

Borstickstoff aus Borbromid und Ammoniak.

Die Darstellung des Borstickstoffes wurde wieder in einem Jenenser Rohr vorgenommen. Über dieses wurde eine gut anliegende Glaskappe gestülpt, durch die das Einleitungsrohr für das Ammoniak führte. Um die reagierenden Substanzen besser in Reaktion bringen zu können, wurde dieses Einleitungsrohr gleichzeitig als Rührer ausgebildet. Dieses erreichte ich auf folgende Weise. Ein etwa 70 cm langes dickwandiges Kapillarrohr ließ ich, etwa 14 cm von dem unteren Ende entfernt, zusammenfallen und blies es einige Millimeter höher seitlich wieder auf, bis hier eine kleine Öffnung entstand. Das untere Ende der Kapillare war ebenfalls zugeschmolzen und dann kantig abgeschliffen, damit das entstehende Produkt besser von den Wänden des Rohres abgekratzt werden konnte.

Zunächst wurden nun etwa 4 ccm Borbromid in

das Jenenser Rohr überdestilliert. Darüber kondensierte ich dann etwa 7 ccm flüssiges Ammoniak, indem ich beständig das Kapillarrohr auf- und niederführte, um eine gute Durchmischung der beiden Flüssigkeiten zu erreichen. Es bildete sich zunächst in dem Rohre eine feste, weiße Masse, die sich dann teilweise wieder in dem flüssigen Ammoniak auflöste. Trotz tüchtigen Durchknetens des Reaktionsproduktes mit dem überschüssigen Ammoniak gelang es nicht, einige unangegriffene, am Boden des Rohres befindliche Borbromidteilchen in Reaktion zu bringen. Nachdem das Ammoniak an freier Luft abdestilliert worden war, wurde das Rohr im Aluminiumofen auf 600° erhitzt. Ein 80 cm langes aufgekittetes Glasrohr, das unter Quecksilber endete, sorgte für Abführung der Gase und schloß gleichzeitig den Zutritt von Luft aus. Nach dem Erhitzen im elektrischen Ofen bei 900° in der schon beschriebenen Weise, zeigte der zurückbleibende Borstickstoff die folgende Zusammensetzung;

$$\text{Bor} = 42{,}54\,\%;\ \text{Stickst.} = 52{,}74\,\%.$$

Es wurde dann nochmals in ganz derselben Weise Borstickstoff dargestellt. Die gefundenen Prozentzahlen waren in diesem Falle:

$$\text{Bor} = 42{,}62\,\%;\ \text{Stickst.} = 52{,}64\,\%.$$

Die Gründe für die Unreinheit der erhaltenen Produkte waren folgende. Erstens war nicht alles Borbromid in Reaktion getreten. Das entstandene feste Reaktionsprodukt hatte kleine Mengen Borbromid in sich eingeschlossen und sie so der Einwirkung des Ammoniaks entzogen. Durch Glühen ließ sich der letzte Rest des Borbromids schwer entfernen. Denn geringe Spuren von Brom ließen sich in den erhaltenen Produkten noch nachweisen. Zweitens hatte sich auch

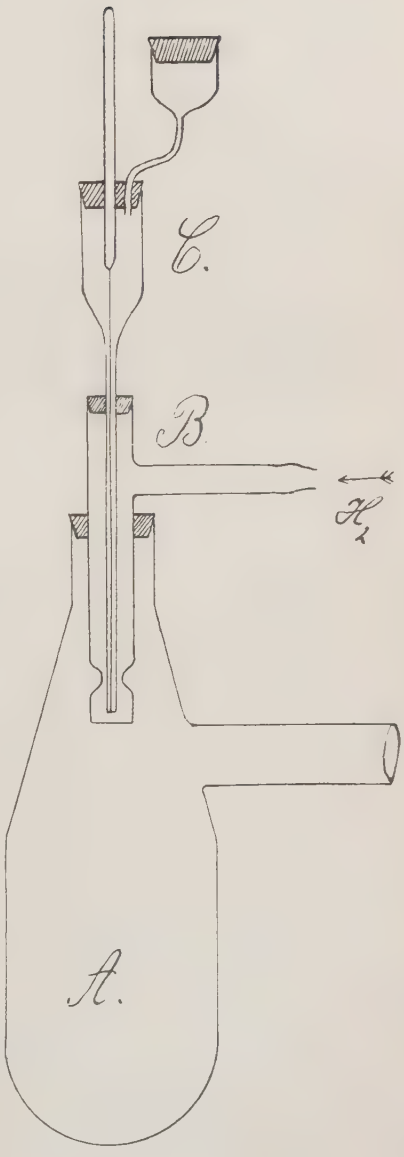
wieder Borsäure gebildet, da der Apparat, in dem die Einwirkung des Ammoniaks auf das Borhalogen vor sich ging, nicht vollständig den Zutritt der Luft ausschloß.

Abänderung der Darstellungsmethode.

Die Mängel der vorigen Darstellungsmethode ließen sich etwa auf folgende Weise beseitigen. Die vollständige Umsetzung des Borbromids konnte dadurch erreicht werden, daß ich nicht mehr das Ammoniak auf Borbromid überdestillieren, sondern das Borhalogen zu einem großen Überschusse von Ammoniak zutropfen ließ. Das Zutropfen mußte aber langsam, etwa durch eine Kapillare, geschehen. Ein Vorversuch belehrte mich jedoch, daß es nicht möglich war, auf diese Art ohne weiteres zum Ziele zu gelangen. Die Ammoniakdämpfe, die sich aus dem flüssigen Ammoniak entwickelten, wirkten schon auf das Borbromid ein, das sich noch in der Kapillare befand. Das Zutropfen hörte nach einigen Augenblicken auf, da das entstandene feste Reaktionsprodukt die Kapillare vollständig verstopft hatte. Die Ammoniakdämpfe mußten also von der Kapillare ferngehalten werden. Ich erreichte dies schließlich durch Fortspülen der Dämpfe durch einen trockenen Wasserstoffstrom. Dadurch wurde gleichzeitig die Luft aus dem Apparate vertrieben und so der schädliche Einfluß derselben aufgehoben. Bei der folgenden Anordnung des Versuches gelangte ich schließlich zu einem reinen Produkte.

Als Zuleitungsrohr wurde eine weite Kapillare genommen, durch die ein fein ausgezogener Glasstab gesteckt wurde. Durch Heben und Senken des Glasstabes konnte ich so das Zufließen des Borbromids regulieren

und auch eventuellen Verstopfungen des Kapillarrohres vorbeugen. Dem Gefäße, in dem die Reaktion stattfand, gab ich eine birnenförmige Gestalt (A der beistehenden Figur). Es war mit einem seitlichen Ansatzrohre versehen, das mittels Gummischlauchs mit einem Kalirohr verbunden war. Das letztere mußte sehr locker mit Ätzkalistücken gefüllt werden, da es sich sonst leicht durch das Reaktionsprodukt verstopfte. Auf das birnenförmige Gefäß war mittels Gummistopfens ein T-Stück B gesetzt. Durch letzteres führte dann, mit dem T-Stücke wiederum durch Gummistopfen verbunden, das Kapillarrohr C derart, daß es unten einige Millimeter über dem unteren Ende des T-Stückes abschloß. Zur besseren Zentrierung der Kapillare war das T-Stück an einer Stelle seines unteren Endes so weit verengt, daß gerade die Kapillare hindurchging. Das Kapillarrohr war oben durch



einen Korkstopfen verschlossen, der zwei Durchbohrungen und eine kleine seitliche Einkerbung besaß. Die eine, zentrische Bohrung diente zur Führung des Glasstabes und mußte, damit sich der Glasstab leicht auf und nieder bewegen ließ, ziemlich weit gewählt werden. Durch die zweite, seitliche Bohrung wurde ein Trichterchen gesteckt, das zur Einfüllung des Borbromids diente (C der Figur). Die Einkerbung sollte den Ausgleich des Druckes gestatten.

Die Darstellung des Borstickstoffes geschah nun folgendermaßen. Nach Überdestillieren von etwa 25 ccm über Natrium getrockneten Ammoniaks in das birnenförmige Gefäß wurde rasch das T-Stück mit seiner ganzen, schon vorher vollständig zusammengesetzten Apparatur aufgesetzt. Alle Teile waren vorher sorgfältig gereinigt und getrocknet worden. Nachdem durch Einleiten von trockenem Wasserstoff durch den seitlichen Ansatz des T-Stückes die Luft vollständig aus dem Apparate vertrieben worden war, goß ich etwa 4 ccm Borbromid durch das Trichterchen in das Kapillarrohr und verschloß das Trichterchen mit einem Gummistopfen. Durch Einstellen des Glasfadens regulierte ich das Zufließen auf etwa 20 Tropfen in der Minute. Da bei der Reaktion eine ziemliche Wärmeentwicklung stattfand, kühlte ich das Reaktionsgefäß durch Einstellen in einen mit flüssigem Ammoniak gefüllten Weinholdzylinder ab. Durch das Kältebad wurde zur Temperaturerniedrigung ein rascher Wasserstoffstrom geleitet. Nach Beendigung der Reaktion entfernte ich T-Stück und Kapillarrohr, verschloß das Gefäß mit einem Gummistopfen und ließ das überschüssige Ammoniak durch das seitliche Ansatzrohr abdampfen. Die Masse wurde aus dem Gefäß heraus-

gekratzt und in bekannter Weise im elektrischen Ofen behandelt.

Zunächst erhitzte ich nur auf 440°, bei welcher Temperatur das Ammoniumbromid heraussublimierte. Damit dieser Körper sich gleichmäßig verteilte und nicht etwa das Porzellanrohr verstopfte, wurde das vordere, aus dem Ofen ragende Ende des Porzellanrohres in geeigneter Weise mit Hilfe eines Bunsenbrenners erwärmt. Darauf steigerte ich die Temperatur des Ofens auf 750° und hielt sie etwa eine Stunde lang auf dieser Höhe. Nach dem Erkalten entfernte ich den Borstickstoff aus dem Rohre und ließ ihn, da er stark nach Ammoniak roch, eine Nacht im Vakuum über Schwefelsäure stehen. Die Ausbeute betrug 1,07 g und entsprach, auf Borbromid berechnet, ungefähr der Theorie.

Zur Analyse wurden 0,2027 g Borstickstoff mit Salzsäure aufgeschlossen, die Flüssigkeit in einen Meßkolben gespült und auf 100 ccm aufgefüllt. Das Bor wurde durch Titration mit Barytlauge, der Stickstoff, nach Überdestillieren des Ammoniaks mit Kalilauge und Auffangen in Schwefelsäure, durch Zurücktitrieren mit Kalilauge bestimmt.

Borbestimmung.

1. 25 ccm Lösg., $\frac{N}{10}$-Barytl. 19,89 ccm; Bor 43,18 %.
2. 20 ccm Lösg., $\frac{N}{10}$-Barytl. 15,91 %; Bor 43,08 %.

Stickstoffbestimmung.

1. 25 ccm Lösg., $\frac{N}{10}$-H_2SO_4 = 50 ccm;
   $\frac{N}{10}$-KOH = 29,99 ccm; N = 55,44 %.

2. 25 ccm Lösg., $\frac{N}{10}$ - H_2SO_4 = 50 ccm;

$\frac{N}{10}$ - KOH = 30,03 ccm; N = 55,40 %.

Außerdem wurde noch eine Verbrennung mit Bleichromat gemacht.

BN = 0,0471 g; N = 23,1 ccm; t = 18°;
b = 746 mm.
N = 55,56 %.
Theorie: B = 44 %; N = 56 %.

Der erhaltene Borstickstoff war also als rein zu betrachten.

Löslichkeit des Borstickstoffes und des Phosphorstickstoffes in Wasser.

0,152 g Borstickstoff, der vorher bei 900° eine Stunde lang geglüht worden war, wurden mit 300 ccm destillierten Wassers Tag und Nacht ununterbrochen ausgekocht. Die Erhitzung wurde in einer Platinretorte, auf der sich ein Platinkühler befand, vorgenommen. Nach einigen Tagen hatte sich alles aufgelöst.

Auf die gleiche Weise wurde der von Stock und Grüneberg hergestellte Phosphorstickstoff behandelt. 0,1824 g P_3N_5 wurden in 250 ccm Wasser acht Tage lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Abfiltrieren durch einen Goochtiegel ergab sich ein Rückstand von 0,1802 g. Um zu konstatieren, ob dieser Körper die Zusammensetzung des P_3N_5 besitze, wurden zwei Stickstoffbestimmungen durch Verbrennen mit Kupferoxyd angestellt. Sie ergaben folgende Resultate:

		1.	2.
abgew.	P_3N_5	0,0339 g	0,0377 g
	N	12,6 ccm	13,9 ccm
	b	748,9 mm	754,2 mm
	t	18°	17°
	N	42,28 %	42,43 %

Der Phosphorstickstoff hatte also nach dem Auskochen noch die der Formel P_3N_5 entsprechende Zusammensetzung (Theorie: N = 42,95 %).

Wurde jedoch der Phosphorstickstoff mit Wasser im Schießrohr 8 Stunden bei 180° erhitzt, so löste er sich glatt auf.

Zusammenfassung.

1. Die Reaktion zwischen Borsäure und Calcium führt nicht zu reinem Bor, wie Moissan vermutete. Sie erlaubt vielmehr eine bequeme Darstellung des Calciumborides CaB_6.

2. Die Einwirkung von Ammoniak auf Borbromid bildet eine einfache Methode zur Gewinnung größerer Mengen von reinem Borstickstoff. Eine brauchbare Methode war bisher noch nicht bekannt.

3. Borstickstoff wird durch Wasser zersetzt, entgegen früheren Literaturangaben; Phosphorstickstoff dagegen ist sehr beständig.

Vorliegende Arbeit wurde am I. Chemischen Institut der Universität Berlin in der Zeit von Oktober 1906 bis März 1908 ausgeführt.

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Fischer erlaube ich mir an dieser Stelle meinen ergebensten Dank für das mir bewiesene Wohlwollen auszusprechen. Herrn Prof. Dr. Stock fühle ich mich für die Anregung zu dieser Arbeit und die unausgesetzte, liebenswürdige Unterstützung während ihrer Ausführung zu ganz besonderem Danke verpflichtet.

Lebenslauf.

Als Sohn des Kaufmanns Carl Christian Holle wurde ich, Georg Walter Holle, am 1. Juli 1881 zu Hannover geboren. Ich bin evangelisch-lutherischer Konfession.

Von Ostern 1892 an besuchte ich das Realgymnasium I meiner Vaterstadt, das ich Ostern 1901 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Ich wandte mich dann zunächst dem Studium der Elektrotechnik zu und besuchte die Hochschulen zu München und Hannover.

Michaelis 1903 ließ ich mich an der Universität Berlin immatrikulieren und beschäftigte mich jetzt hauptsächlich mit Chemie. Das Verbandsexamen bestand ich am 30. Juli 1906 am I. Chemischen Institut der Universität Berlin. Die Promotionsprüfung fand am 23. Juli 1908 statt.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen der folgenden Herren Professoren und Dozenten:

Beckmann, v. Braunmühl, Burmester, Claisen, Diels, Dieterici, v. Dyck, Ebert, Emmerling, Eschweiler, Fischer, Föppl, Gabriel, Großmann, Grunmach, van't Hoff, Jahn, v. Ihering, Klein, Kohlrausch, Landolt, Muthmann, Meyerhoffer, Menzer, Pschorr, Riehl, Rodenberg, v. Roeßler, Runge, Sachs, Stock, Ultsch, Wichelhaus.

Allen meinen verehrten Lehrern spreche ich hiermit meinen Dank aus.